

# Transition metal complexes with amino compound ligands - as activators for per-oxygen compounds in oxidising, washing, cleaning and disinfecting solutions

Patent Number : **DE19605688**

International patents classification : C07B-033/00 C11D-003/28 C11D-003/39 B01J-031/22 C07D-213/36 C07D-233/64 C07D-235/20 C07D-401/14 C07F-009/6503 C07F-019/00 C11D-001/83 C11D-003/395 D06L-003/02

**• Abstract :**

DE19605688 A Complexes of the transition metals Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V and/or Cu with at least 1 ligand of formula (I) or (II), are used as activators for peroxygen compounds in oxidising-, washing-, cleaning- or disinfecting solutions.

R = a direct bond or an optionally amino group- substituted alkenyl group with 1-4 C;

A = a condensed or non-condensed ring system containing at least 1 N atom;

B = H, OH or A, and

X = an optionally OH- and/or 1-4 C alkyl-substituted phenylene ring or an optionally OH-substituted 1-4 C alkyl group.

USE - The complexes are used for e.g. for bleaching coloured soils during the washing of textiles.

ADVANTAGE - The complexes give good activation of inorganic peroxy compounds at temperatures < 80 deg. C, especially in the range 15-45 deg. C, e.g. for use in low energy laundry and dish washing agents. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE19605688 A1 19970821 DW1997-39 C07B-033/00 11p \* AP: 1996DE-1005688 19960216  
WO9730144 A2 19970821 DW1997-39 C11D-003/39 Ger 30p  
AP: 1997WO-EP00550 19970207 DSNW: US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
WO9730144 A3 19971231 DW1998-17 C07B-033/00 AP: 1997WO-EP00550 19970207

EP-880579 A2 19981202 DW1999-01 C11D-003/39 Ger FD:  
Based on WO9730144 AP: 1997EP-0904389 19970207; 1997WO-EP00550 19970207 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT

**US6153576** A 20001128 DW2000-63 C11D-003/28

FD: Based on WO9730144 AP: 1997WO-EP00550 19970207;  
1998US-0125332 19980916

Priority n° : 1996DE-1005688 19960216

Covered countries : 19

Publications count : 5

Cited patents : EP-392592 (Cat. X); EP-458397 (Cat. X); EP-458398 (Cat. X); EP-693550 (Cat. X); JP06293900 (Cat. X); WO9527773 (Cat. X); WO9534628 (Cat. X); No-SR.Pub; 5.Jnl.Ref

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : BLUM H; DUDA M; KREBS B; MAYER B; NAZIKKOL C; PEGELOW U; REIM J; SPECKMANN H

**• Accession codes :**

Accession N° : 1997-416938 [39]  
Sec. Acc. n° CPI : C1997-133759

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: D09-A01 D11-B01C  
D11-C02 E05-L E05-M E05-N  
Derwent Classes : D22 D25 E12  
Compound Numbers : 9739-A1901-M  
9739-A1902-M 9739-A1903-M 9739-A1904-M R90136-M R01732-M R16594-M R16595-M R16594-M R01698-M

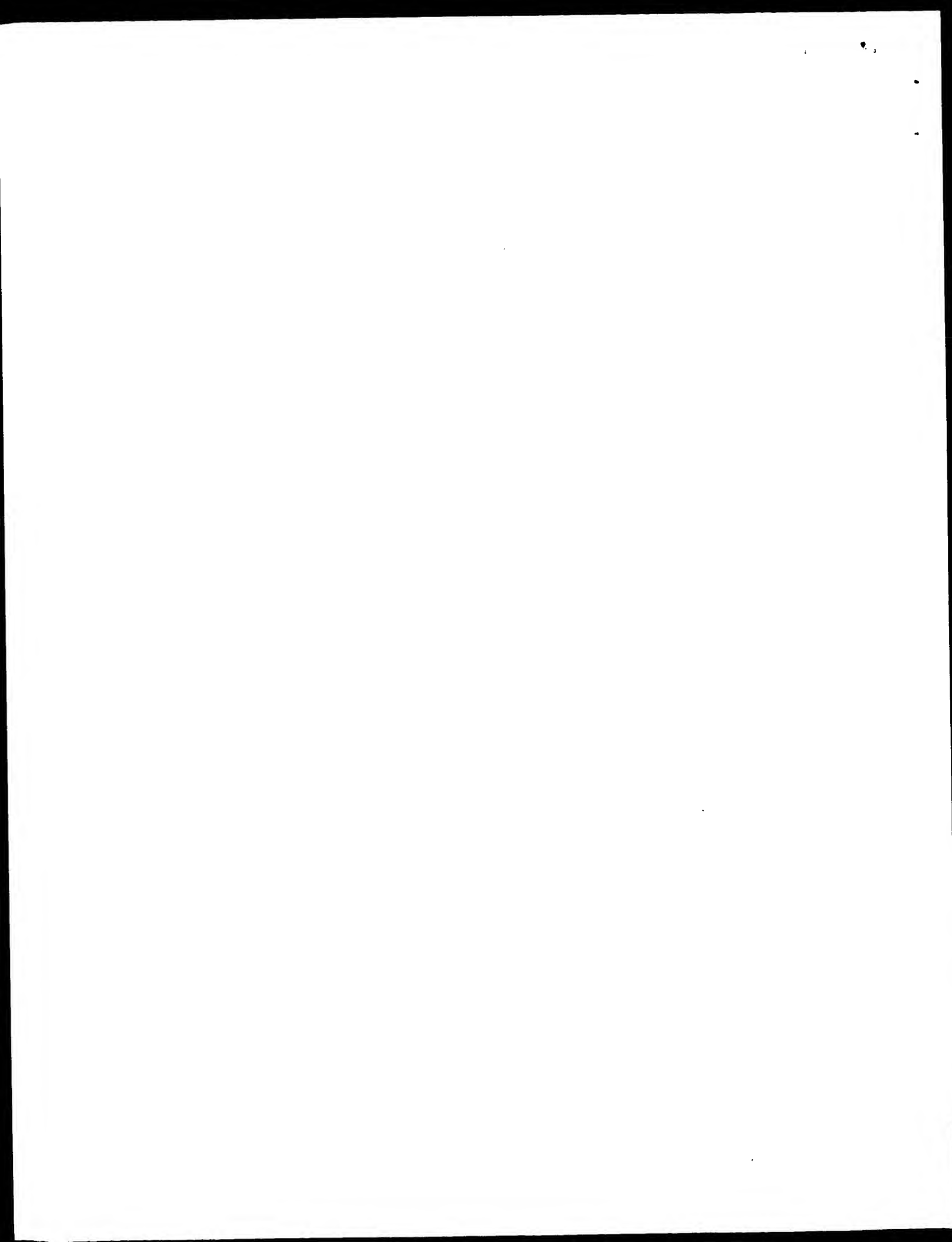
**• Update codes :**

Basic update code : 1997-39  
Equiv. update code : 1997-39; 1998-17; 1999-01; 2000-63

**Others :**

Image Copyright

Derwent 2002





⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# ⑫ Offenlegungsschrift ⑩ DE 196 05 688 A 1

⑳ Aktenzeichen: 196 05 688.8  
㉑ Anmeldetag: 16. 2. 96  
㉒ Offenlegungstag: 21. 8. 97

㉓ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 07 B 33/00**  
C 07 F 19/00  
C 07 F 9/6503  
C 11 D 1/83  
C 11 D 3/395  
D 08 L 3/02  
B 01 J 31/22  
C 07 D 213/38  
C 07 D 401/14  
C 07 D 235/20  
C 07 D 233/64

DE 196 05 688 A 1

// C07F 15/00,13/00,11/00,7/28,1/08 (B01J 31/22,103:32,103:40,103:50,103:54,103:60,103:82,103:70,103:12)

㉔ Anmelder:

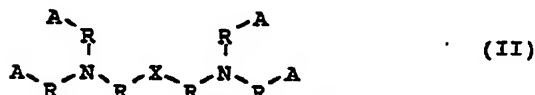
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:

Blum, Helmut, 40595 Düsseldorf, DE; Mayer, Bernd, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Pegelow, Ulrich, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Speckmann, Horst-Dieter, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Krebs, Bernd, Prof. Dr., 48149 Münster, DE; Duda, Mark, 48161 Münster, DE; Nazikkol, Cetin, Dr., 47169 Duisburg, DE; Reim, Jörg, 48249 Dülmen, DE

㉖ Übergangsmetallkomplexe als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen

㉗ Komplexe der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer, die einen oder mehrere der Liganden der allgemeinen Formel I oder II besitzen,



in denen R eine direkte Bindung oder eine gegebenenfalls aminogruppen-substituierte Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, A für ein kondensiertes oder nichtkondensiertes Ringsystem steht, welches mindestens ein Stickstoffatom enthält, B Wasserstoff, eine OH-Gruppe oder A ist, und X ein gegebenenfalls hydroxy- und/oder C<sub>1-4</sub>-alkylsubstituierter Phenylring oder eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte C<sub>1-4</sub>-Alkylengruppe ist, werden als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen verwendet. Wasch- und Reinigungsmittel enthalten vorzugsweise 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% derartiger Aktivatorkomplexe.

DE 196 05 688 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 97 702 034/194

12/32

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Komplexe von Übergangsmetallen mit stickstoffhaltigen polydentalen Liganden als Aktivatoren beziehungsweise Katalysatoren für Persauerstoffverbindungen, insbesondere zum Bleichen von Farbanfärbungen beim Waschen von Textilien und Reinigen harter Oberflächen, beispielsweise von Geschirr, sowie Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige Aktivatoren beziehungsweise Katalysatoren enthalten.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit  $H_2O_2$  oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa  $80^\circ C$  eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin, acylierte Glykole, insbesondere Tetraacetylglukose, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononoyloxy-benzolsulfonat und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um  $60^\circ C$  im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei  $95^\circ C$  eintreten.

Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb  $60^\circ C$ , insbesondere unterhalb  $45^\circ C$  bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Ein Ansatzpunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und -komplexen, wie zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 392 592, EP 443 651, EP 458 397, EP 544 490 oder EP 549 271 vorgeschlagen, als sogenannte Bleichkatalysatoren. Bei diesen besteht vermutlich wegen der hohen Reaktivität der aus ihnen und der Persauerstoffverbindung entstehenden oxidierenden Intermediate, die Gefahr der Farbveränderung gefärbter Textilien und im Extremfall der oxidativen Textilschädigung. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 630 964 sind bestimmte Mangankomplexe bekannt, welche keinen ausgeprägten Effekt hinsichtlich einer Bleichverstärkung von Persauerstoffverbindungen haben und gefärbte Textilfasern nicht entfärben, aber die Bleiche von in Waschlauge befindlichem, von der Faser abgelöstem Schmutz oder Farbstoff bewirken können. Aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 sind Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe bekannt, welche Liganden aus einer Vielzahl von Stoffgruppen tragen können und als Bleich- und Oxidationskatalysatoren verwendet werden sollen.

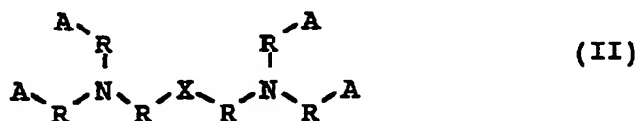
Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen unterhalb von  $80^\circ C$ , insbesondere im Temperaturbereich von ca.  $15^\circ C$  bis  $45^\circ C$ , zum Ziel.

Es wurde nun gefunden, daß Übergangsmetallkomplexe, die als Liganden bestimmte stickstoffhaltige Verbindungen mit Tripodstruktur aufweisen, eine deutliche bleichkatalysierende Wirkung haben. Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Komplexen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer, die einen oder mehrere der Liganden der allgemeinen Formel I besitzen,



in denen R eine direkte Bindung oder eine gegebenenfalls aminogruppen-substituierte Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, A für ein kondensiertes oder nichtkondensiertes Ringsystem steht, welches mindestens ein Stickstoffatom enthält, und B Wasserstoff, eine OH-Gruppe oder A ist, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen. In den Alkylengruppen R können eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Einheiten, die nicht direkt an das zentrale N-Atom gebunden sind, gegebenenfalls durch NH-Einheiten ersetzt sein.

Verbindungen der allgemeinen Formel I können durch formale verknüpfende Modifikation ihrer B-Einheiten zu Liganden der allgemeinen Formel II umgewandelt werden,



in denen A und R die oben gegebene Bedeutung haben und X ein gegebenenfalls hydroxy- und/oder C<sub>1-4</sub>-alkyl-substituierter Phenylring oder eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte C<sub>1-4</sub>-Alkylengruppe ist, und die in der Lage sein können, jeweils zwei Übergangsmetallatome komplex zu binden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von gegebenenfalls zwei- oder mehrkernigen Komplexen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer, die einen oder mehrere der Liganden der allgemeinen Formel II aufweisen, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

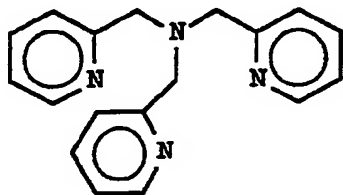
In dem Teil R-B der Verbindungen gemäß Formel I ist R vorzugsweise eine direkte Bindung, wenn B Wasserstoff ist, und vorzugsweise keine direkte Bindung, wenn B eine Hydroxylgruppe ist. Es müssen nicht sämtliche Gruppen R in einem Ligandenmolekül identisch sein. Zu den bevorzugten stickstoffhaltigen Ringsystemen (A in den Formeln I und II) gehören die 2-Pyridylgruppe, die 2-Imidazolylgruppe, die 1-Methyl-2-Imidazolylgruppe und die 2-Benzimidazolylgruppe. Es müssen nicht sämtliche Reste A in einem Ligandenmolekül identisch sein. R in den Verbindungen der Formeln I oder II ist vorzugsweise eine Methylengruppe. X in den Verbindungen gemäß Formel II wird vorzugsweise unter der 1,3-Phenylengruppe, der 2-Hydroxy-1,3-Phenylengruppe, der 2-Hydroxy-5-Methyl-1,3-Phenylengruppe und der Hydroxymethylengruppe ausgewählt.

Die als Liganden für die erfindungsgemäß zu verwendenden Bleichkatalysatoren brauchbaren Substanzen gemäß den allgemeinen Formeln I oder II können nach im Prinzip bekannten Verfahren, wie zum Beispiel in dem Übersichtsartikel von K. Wieghardt in Angew. Chem. 101 (1995), S. 1179-1198 und den dort zitierten Originalarbeiten beschrieben, hergestellt werden. Üblicherweise werden kommerziell verfügbare Rohstoffe über Kondensationsreaktionen, beispielsweise unter Abspaltung von Halogenwasserstoffen, zu den gewünschten Liganden umgesetzt. Diese können anschließend, üblicherweise in gängigen Lösungsmitteln, mit Salzen entsprechender Übergangsmetalle umgesetzt werden. Die erfindungsgemäß als Bleichkatalysatoren zu verwendenden Komplexe bilden sich in der Regel bereits bei Raumtemperatur und werden normalerweise aus gängigen Lösungsmitteln in kristalliner Form erhalten.

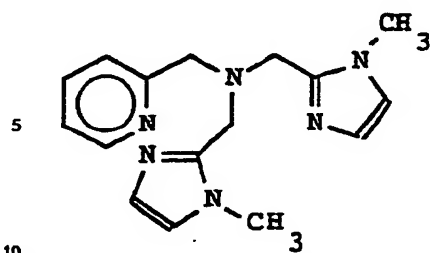
Die genannten Übergangsmetalle in den erfindungsgemäß zu verwendenden Bleichkatalysatoren liegen vorzugsweise in den Oxidationsstufen +2, +3 oder +4 vor. Bevorzugt werden Komplexe mit Übergangsmetallzentralatomen in den Oxidationsstufen +3 oder +4 verwendet. Systeme mit gemischten Oxidationszahlen sind möglich. Im Falle mehrkerniger Komplexe müssen nicht alle Metallatome im Komplex gleich sein. Zu den bevorzugt verwendeten Komplexen gehören diejenigen mit Eisen und/oder Mangan als Zentralatomen.

Außer den Liganden gemäß den allgemeinen Formeln I und II können die erfindungsgemäß zu verwendenden Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Actetat, Formiat, Citrat, Perchlorat und die Halogenide wie Chlorid, Bromid und Iodid sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sorgen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Diese zusätzlichen Liganden können auch verbrückend wirken, so daß mehrkernige Komplexe mit mindestens einem Liganden gemäß den allgemeinen Formeln I oder II entstehen.

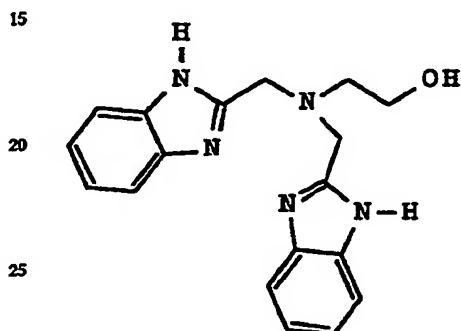
Zu den bevorzugten Bleichkatalysatoren gemäß der Erfindung gehören solche mit dem Tris-(2-pyridylmethyl)amin-Liganden,



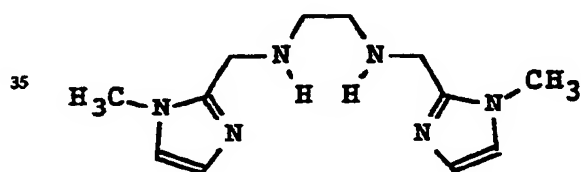
mit dem Bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-(2-pyridylmethyl)-amin-Liganden,



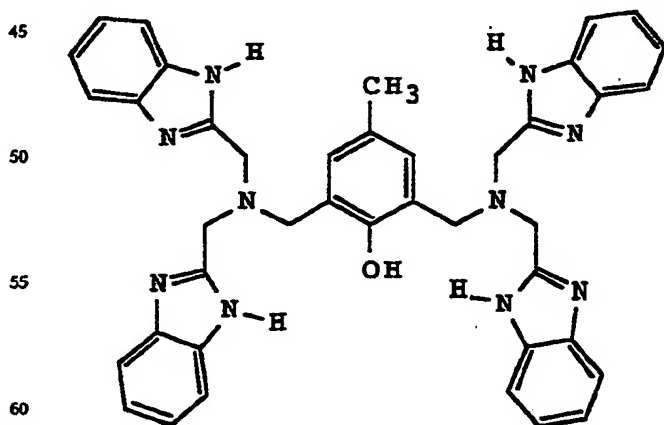
mit dem N-Bis-(2-benzimidazolylmethyl)-aminoethanol-Liganden,



30 und mit dem N,N'-(Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-ethylendiamin-Liganden,

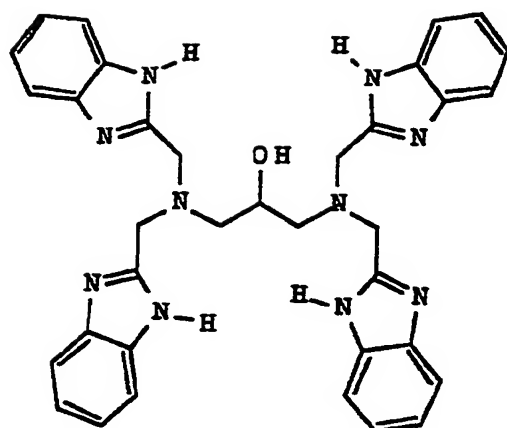


Zu den bevorzugten Liganden gemäß allgemeiner Formel II gehören 2,6-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol,

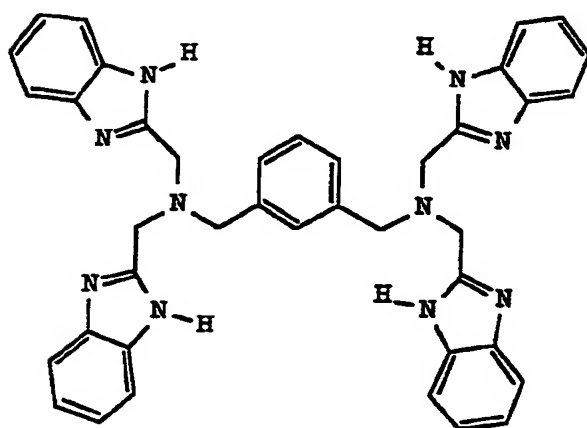


N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan,

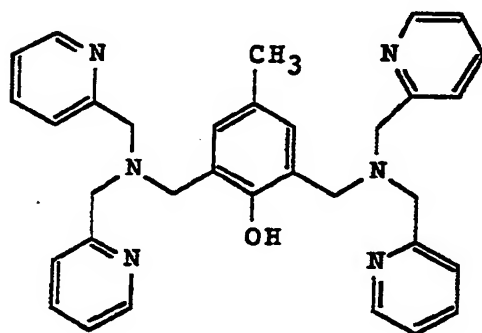
65



1,3-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-benzol,



und 2,6-Bis-(bis-(2-pyridylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol,



Ein Übergangsmetall-Bleichkatalysator mit den Liganden gemäß Formel I oder Formel II wird vorzugsweise zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet. Die Formulierung "Bleichen von Farbanschmutzungen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindendem Schmutz, das Bleichen von in der Waschlösung befindlichem, vom Textil abgelöstem Schmutz als auch das oxidative Zerstören von sich in der Waschlösung befindenden Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können.

Eine weitere bevorzugte Anwendungsform gemäß der Erfindung ist die Verwendung der Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren mit den Liganden gemäß Formel I oder Formel II in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen. Auch dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem Schmutz als auch das

Bleichen von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der harten Oberfläche abgelöstem Schmutz verstanden.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die einen obengenannten Übergangsmetall-Bleichkatalysator mit einem Liganden gemäß Formel I oder Formel II enthalten und ein Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz eines derartigen Bleichkatalysators.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und im Rahmen einer erfindungsgemäßen Verwendung kann der Bleichkatalysator im Sinne eines Aktivators überall dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung der Oxidationswirkung der Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, beispielsweise bei der Bleiche von Textilien oder Haaren, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte und bei der Desinfektion.

Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen die Persauerstoffverbindung und der Bleichkatalysator miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wäßriger Lösung aufeinandertreffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Bleichkatalysators zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, das den Bleichkatalysator und gegebenenfalls ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wäßrige Lösung oder Suspension, zur Lösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Mittel verwendet wird.

Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wäßrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10% Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an Bleichkatalysator hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad werden 0,00001 Mol bis 0,025 Mol, vorzugsweise 0,0001 Mol bis 0,002 Mol Aktivator pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

Ein erfindungsgemäßes Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel enthält vorzugsweise 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% des Bleichkatalysators mit den Liganden gemäß Formel I oder Formel II neben üblichen, mit dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen. Der Bleichkatalysator kann in im Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß verwendeten Bleichkatalysator im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, organische und/oder anorganische Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Ein erfindungsgemäßes Desinfektionsmittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung gegenüber speziellen Keimen zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen übliche antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind in den erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

Zusätzlich zu den Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren mit den Liganden gemäß Formel I oder Formel II können, insbesondere in Kombination mit anorganischen Persauerstoffverbindungen, konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder aliphatische Peroxycarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind die eingangs zitierten üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyliendiamin (TAED), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Die Anwesenheit zusätzlicher Übergangsmetallbleichkatalysatoren, die keine Liganden gemäß Formel I oder II aufweisen, ist gleichfalls möglich.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im



Alkylrest brauchbar.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkalitionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkylsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

Derartige Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Desinfektionsmittel wie auch erfindungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Sofern feste Perverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Die Persauerstoffverbindungen können als solche oder in Form dieser enthaltender Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelbestandteile enthalten können, zu der Wasch- beziehungsweise Reinigungslauge zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wäßriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden, während in den erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, an Persauerstoffverbindungen enthalten sind.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten  $C_3$ - $C_6$ -Carbonsäure und vorzugsweise von einer  $C_3$ - $C_4$ -Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer  $C_4$ - $C_6$ -Dicarbonsäure, vorzugsweise einer  $C_4$ - $C_6$ -Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von  $C_1$ - $C_4$ -Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 3 : 1 und insbesondere 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei

Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3000 und 10 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO<sub>2</sub> unter 0,95, insbesondere von 1 : 1,1 bis 1 : 1,2 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> von 1 : 2 bis 1 : 2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> von 1 : 1,9 bis 1 : 2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2x+1-y</sub> · H<sub>2</sub>O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · y H<sub>2</sub>O) bevorzugt wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 2 : 1.

Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Desinfektionsmittel vorzugsweise frei von den lediglich die Komponenten der Wasserhärte komplexierenden Buildersubstanzen sind und bevorzugt nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, an schwermetallkomplexierenden Stoffen, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Aminopolycarbonsäuren, Aminopolyposphonsäuren und Hydroxypolyposphonsäuren und deren wasserlösliche Salze sowie deren Gemische, enthalten.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Hemicellulase, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyces griseus, Humicola lanuginosa, Humicola insolens, Pseudomonas pseudoalcaligenes oder Pseudomonas cepacia gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert

und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekanntes, einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel in Form wäbriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt. In einer bevorzugten Ausführung von Mitteln für die insbesondere maschinelle Reinigung von Geschirr sind diese tablettenförmig und können in Anlehnung an die in den europäischen Patentschriften EP 0 579 659 und EP 0 591 282 offenbarten Verfahren hergestellt werden.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

#### Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Mn-Bleichkatalysators

##### 1.A: Synthese von Tris-(2-pyridylmethyl)-amin (tpa)

5,0 g (30,5 mmol) 2-Picolylchlorid-hydrochlorid wurden in 13 ml Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 6 ml 5,3 n NaOH versetzt. Die dabei erhaltene rote Suspension wurde auf 0°C abgekühlt und mit einer Lösung von 1,64 g (15,25 mmol) Picolylamin in 26 ml Dichlormethan versetzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und im Zeitraum von mehreren Tagen mit weiteren 6 ml 5,3 n NaOH zur Reaktion gebracht. Dabei wurde darauf geachtet, daß der pH-Wert 9,5 nicht überstieg. Anschließend wurde die gesamte Mischung zweimal mit 7 ml 15prozentiger NaOH gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Trockenmittels wurde das Lösemittel abgedampft. Der braune Rückstand wurde mit Ether extrahiert und der erhaltene Feststoff aus Ether umkristallisiert. Es wurden 2,4 g Tris-(2-pyridylmethyl)-amin erhalten.

##### 1.B: Synthese von $[Mn_2(tpa)_2(OAc)_2](OAc)_2$ (B1)

2,45 g (10 mmol)  $Mn(OAc)_2 \times 4H_2O$  und 2,7 g (20 mmol) Natriumacetat wurden in Methanol gelöst und mit 2,9 g (10 mmol) tpa umgesetzt. Die Lösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 24 h auf 0°C gekühlt. Der gebildete dunkelbraune Feststoff wurde abgetrennt und getrocknet (2,2 g).

##### Beispiel 2

#### Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Fe-Bleichkatalysators

##### 2.A: Synthese von N,N,N',N'-Tetrakis(2-(1-methylbenzimidazolyl))-2-hydroxy-1,3-diaminopropan (tbpo)

1,06 g (9,7 mmol) 1,2-Diaminobenzol wurde mit 0,5 g (1,6 mmol) 2-Hydroxy-1,3-diaminopropanetraessigsäure gut vermischt und auf 170–180°C erhitzt. Die Mischung wurde abgekühlt und mit etwa 15 ml 4n HCl aufgenommen. Es bildete sich ein grauer Niederschlag, der abfiltriert und mit Aceton gewaschen wurde. Der Feststoff wurde in Wasser gelöst und mit verdünntem Ammoniak neutralisiert. Der weiße Niederschlag wurde abgetrennt, aus Aceton umkristallisiert und getrocknet. Es wurden 0,5 g des Diaminopropanderivats erhalten.

##### 2.B: Synthese von $[Fe_2(tbpo)(OAc)_2](ClO_4)_3$ (B2)

2,58 g (5 mmol)  $Fe(ClO_4)_3 \times 9H_2O$  und 2,7 g (20 mmol) Natriumacetat wurden in etwa 50 ml Methanol gelöst und mit 1,53 g (2,5 mmol) tbpo versetzt. Die Lösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 24 h auf 0°C gekühlt. Der gebildete grünbraune Feststoff wurde abgetrennt und getrocknet (1,6 g).

## Beispiel 3

In einer Lösung, die 2,5 mg Morin in 99,5 ml vollentsalztem Wasser enthielt, wurden 98 mg Natriumperborat-Monohydrat gelöst. Der pH-Wert wurde auf 9,5 eingestellt und mit Hilfe eines pH-Stat-Gerätes während der gesamten nachfolgenden Meßdauer bei diesem Wert gehalten. Ebenso wurde die Temperatur konstant bei 20°C gehalten. 0,5 ml einer Lösung, die den zu testenden Bleichkatalysator in einer Konzentration von 50 ppm bezogen auf Übergangsmetall enthielt, wurden zugesetzt. Über einen Zeitraum von 30 Minuten wurde minütlich die Extinktion E der Lösung bei 400 nm gemessen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Werte für die prozentuale Entfärbung D(t), berechnet nach  $D(t) = [E(t) - E(0)] / E(0) \cdot 100$ , angegeben.

Getestet wurden der gemäß Beispiel 1 hergestellte Mangan-Komplex mit dem Tris-(2-Pyridylmethyl)amin-Liganden (B1) und der gemäß Beispiel 2 hergestellte Eisen-Komplex mit dem N,N,N',N'-Tetrakis-(2-(1-methylbenzimidazolyl))-2-hydroxy-1,3-diaminopropan-Liganden (B2) im Sinne der Erfindung. Zum Vergleich wurde der herkömmliche Bleichaktivator N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED) unter ansonsten gleichen Bedingungen, aber in einer Konzentration von 6 Gew.-%, ebenfalls getestet (V1).

Tabelle 1

Prozentuale Entfärbung in Abhängigkeit der Zeit

Bleichaktivator bzw. -katalysator	Entfärbung nach		
	5 min	15 min	28 min
B1	84	94	95
B2	34	56	81
V	35	63	84

Man erkennt, daß durch die erfindungsgemäße Verwendung (B1 wie auch B2) eine signifikant bessere Bleichwirkung erreicht werden kann als durch den konventionellen Bleichaktivator TAED in wesentlich höherer Konzentration (V).

## Patentansprüche

1. Verwendung von Komplexen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer, die einen oder mehrere der Liganden der allgemeinen Formel I besitzen,



in denen R eine direkte Bindung oder eine gegebenenfalls aminogruppen-substituierte Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, A für ein kondensiertes oder nichtkondensiertes Ringsystem steht, welches mindestens ein Stickstoffatom enthält, und B Wasserstoff, eine OH-Gruppe oder A ist, als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

2. Verwendung von Komplexen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer, die einen oder mehrere der Liganden der allgemeinen Formel II aufweisen,



in denen R eine direkte Bindung oder eine gegebenenfalls aminogruppen-substituierte Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, A für ein kondensiertes oder nichtkondensiertes Ringsystem steht, welches mindestens ein Stickstoffatom enthält, und X ein gegebenenfalls hydroxy- und/oder C<sub>1</sub>-4-alkylsubstituierter Phenylring oder eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte C<sub>1</sub>-4-Alkylengruppe ist als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

- gen.
3. Verwendung von Komplexen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer mit den Liganden gemäß Formel I oder II zum Bleichen von Farbanfärbungen beim Waschen von Textilien.
  4. Verwendung von Komplexen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer mit den Liganden gemäß Formel I oder Formel II in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Ansammlungen.
  5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetall im Bleichkatalysator-Komplex Eisen und/oder Mangan ist.
  6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetall in der Oxidationsstufe +2, +3 oder +4 vorliegt.
  7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Einheit R—B der Verbindungen gemäß Formel I R eine direkte Bindung ist, wenn B Wasserstoff ist, und keine direkte Bindung ist, wenn B eine Hydroxylgruppe ist.
  8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das stickstoffhaltige Ringsystem A in den Verbindungen gemäß den Formeln I und II die 2-Pyridylgruppe, die 2-Imidazolylgruppe, die 1-Methyl-2-Imidazolylgruppe oder die 2-Benzimidazolylgruppe ist.
  9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß R in den Verbindungen der Formeln I oder II eine Methylengruppe ist.
  10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß X in den Verbindungen gemäß Formel II unter der 1,3-Phenylengruppe, der 2-Hydroxy-1,3-Phenylengruppe, der 2-Hydroxy-5-Methyl-1,3-Phenylengruppe und der Hydroxymethylengruppe ausgewählt wird.
  11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in den Alkylengruppen R der Verbindungen gemäß Formel I oder Formel II eine oder mehrere der nicht direkt an das zentrale N-Atom gebundenen, nicht benachbarten CH<sub>2</sub>-Einheiten durch NH-Einheiten ersetzt ist (sind).
  12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallkomplexe zusätzlich zu den Liganden gemäß den allgemeinen Formeln I und II noch weitere Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen.
  13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.
  14. Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% eines Bleichkatalysators in Form von Komplexen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer, die einen oder mehrere der Liganden der allgemeinen Formel I oder II besitzen, neben üblichen, mit dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen enthält.
  15. Mittel nach Anspruch 14 zur Reinigung von Geschirr, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside enthält.
  16. Mittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 8 bis 30 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% Buildersubstanz, bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 0,7 Gew.-%, Enzym, bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 6 bis 20 Gew.-%, organisches Lösungsmittel aus der Gruppe umfassend Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen sowie deren Gemische und die aus diesen Verbindungsklassen ableitbaren Ether und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 1,2—17 Gew.-% pH-Regulator enthält.
  17. Mittel nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu den genannten Bestandteilen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Persauerstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische, enthält.

- Leerseite -